



TUGAS AKHIR - SF 141501

Pengaruh Variasi Doping Ni terhadap
Mikrostruktur dan Konduktivitas Material
Katoda $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

EgaNovialent
NRP 01111440000042

DosenPembimbing:
Dr M. Zainuri, M.Si
NIP. 19640130.199002.1.001

Jurusan Fisika
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember



TUGAS AKHIR - SF 141501

**PENGARUH VARIASI DOPING Ni TERHADAP
MIKROSTRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS
MATERIAL KATODA $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$**

**Ega Novialent
NRP 01111440000042**

**Dosen pembimbing
Dr. Mochamad Zainuri, M.Si.**

**Departemen Fisika
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya**

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



FINAL PROJECT - SF 141501

**THE EFFECT OF Ni DOPING VARIATION ON THE
MICROSTRUCTURE AND THE CONDUCTIVITY OF
THE CATHODE MATERIAL $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$**

**Ega Novialent
NRP 01111440000042**

**Advisors
Dr. Mochamad Zainuri, M.Si.**

**Department of Physics
Faculty of Natural Sciences
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya**

**PENGARUH VARIASI DOPING Ni TERHADAP
MIKROSTRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS
MATERIAL KATODA $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$**

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat
memperoleh gelar sarjana sains
pada
Bidang Fisika Material
Program Studi S-1 Departemen Fisika
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

EGA NOVIALENT
NRP 01111440000042

Disetujui oleh Pembimbing Tugas Akhir

Dr. Mochamad Zalnuri, M.Si.
NIP. 19640130.199002.1.001

(.....)

Surabaya, 25 Juni 2018



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

PENGARUH VARIASI DOPING Ni TERHADAP MIKROSTRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS MATERIAL KATODA $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Penulis :Ega Novialent
NRP :01111440000042
Departemen :Fisika FIA ITS
Dosen Pembimbing :Dr. Mochamad Zainuri, M.Si.

Abstrak

Penelitian ini berjudul “Pengaruh Variasi Doping Ni Terhadap Mikrostruktur dan Konduktivitas Material Katoda $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ”. Penelitian ini menggunakan metode Solid State. Variasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah doping Ni dengan $x = 0.01$, 0.02 , dan 0.03 . Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan XRD, PSA, SEM dan EIS. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa terbentuk fasa LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ dan Fe_2O_3 . Hasil Uji Konduktivitas menunjukkan bahwa konduktivitas pada prekursor LFP/C sebesar 10.24×10^{-4} S/cm, prekursor $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$ sebesar 7.75×10^{-4} S/cm, prekursor $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ sebesar 10.334×10^{-4} S/cm, dan prekursor $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$ sebesar 4.87×10^{-4} S/cm. Dengan nilai konduktivitas tertinggi pada prekursor $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$.

Kata kunci : *LiFePO_4 , Doping Ni, Solid state, EIS*

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

THE EFFECT OF Ni DOPING VARIATION ON THE MICROSTRUCTURE AND THE CONDUCTIVITY OF THE CATHODE MATERIAL $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Name : Ega Novialent
NRP : 01111440000042
Departement : Fisika FIA ITS
Supervisor : Dr. Mochamad Zainuri, M.Si.

Abstrac

The research entitled "The Effect of Ni Doping Variation to the microstructure and conductivity of Cathode material $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ". This research used solid state method. The variations that were used in this method is Ni doping with $x = 0.01, 0.02$, and 0.03 , characterization is done by using XRD, PSA, SEM dan EIS. The analysis results of XRD indicates that the phase is formed LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ dan Fe_2O_3 . The conductivity test results shows that the conductivity of the precursor LFP/C amount 10.24×10^{-4} S/cm, precursor $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$ amount 7.75×10^{-4} S/cm, precursor $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ amount 10.334×10^{-4} S/cm, and precursor $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$ amount 4.87×10^{-4} S/cm. With the highest conductivity value on the precursor $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$.

Key words : *LiFePO_4 , Ni doped, solid state, EIS.*

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

KATA PENGANTAR

Puji syukur Penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Esa yang telah melimpahkan rahmat serta hidayah-Nya, sehingga dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir di jurusan Fisika FIA ITS dengan judul:

“Pengaruh Variasi Doping Ni terhadap Mikrostruktur dan Konduktivitas Material Katoda $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ”

Penulis menyadari bahwa terselesainya penyusunan tugas akhir ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Kedua orang tua yang telah membimbing dan membesarkan serta mendidik saya hingga ke jenjang ini sehingga saya bisa menyelesaikan Tugas Akhir.
2. Bapak Dr. Mochamad Zainuri M.Si selaku dosen pembimbing yang atas segala dukungan, bimbingan, dan wawasan yang telah diberikan, sehingga Penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir ini.
3. Bapak Dr. Yono Hadi P., M. Eng selaku Ketua Jurusan dan segenap staf Jurusan Fisika FIA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana selama kuliah sampai terselesainya Tugas Akhir ini.
4. Sahabat Addinal fikriyah, Alfu alfin, Azaria arifa, Ilham Prasetya, Dwi wahyu, Afifur, Dina andriyani, Rahma fitri, Fachrina utami, Silvia lestari, Niken rancangkapti dan teman angkatan 2014 yang telah memberikan dukungan penuh untuk penulis menyelesaikan Tugas Akhir ini.
5. Tim baterai Ibu Suci purnama sari, Nindita Kirana, Hendy setiawan, Fahru mareta.

6. Tim pejuang Avita, Ninta, Wiam, Nadya eka, Monika, Aziz, Syahrul, Fachriyan, Yayan.

Penulis menyadari bahwa dalam proses penyusunan laporan ini terdapat kesalahan. Oleh sebab itu penulis meminta kritik dan saran pembaca yang dapat membantu untuk menyempurnakan laporan ini. Akhir kata semoga Tugas Akhir ini bermanfaat bagi semua pihak.

Surabaya, Juli 2018
Penulis

(Ega Novialent)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	ix
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xvii
BAB I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	2
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Sistematika Penulisan	3
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Baterai	5
2.2 Baterai <i>Lithium Ferro Phosphate</i> (LFP)	6
2.3 Katoda Baterai LFP	9
2.4 Nikel asetat	11
2.5 EIS (Electrochemical Impedance Spectrometry)	12
2.6 Metode solid state	15
BAB III. METODOLOGI	
3.1 Alat dan Bahan Penelitian	17
3.1.1 Alat	17
3.1.2 Bahan	17
3.2 Langkah Kerja	17
3.2.1 Sintesis $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	17
3.2.2 Pembuatan lembaran Katoda	18

3.2.3 Pembuatan baterai $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	19
3.3 Karakterisasi Bahan	19
3.3.1 Uji XRD (X-Ray Diffraction)	19
3.3.2 Uji PSA (Particle Size Analyzer)	19
3.3.3 Uji SEM (Scanning Electron Microscope)	20
3.3.4 Uji <i>Electrochemical Impedance spectroscopy</i>	20
3.4 Diagram Alir Penelitian	21
 BAB IV. ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN	
4.1 Analisis X-Ray Diffraction	23
4.1.1 Analisis Fasa dan Komposisi Fasa	23
4.1.2 Analisis Doping Ni pada LiFePO_4	26
4.2 Analisis Ukuran Partikel	27
4.2.1 Analisis Bentuk Morfologi dengan SEM-EDX	27
4.2.2 Analisis Distribusi Ukuran partikel dengan Particle Size Analyzer (PSA)	31
4.3 Hasil Pengujian EIS pada Material Komposit Katoda LFP/C	33
 BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	...
5.2 Saran	...
 DAFTAR PUSTAKA	39
LAMPIRAN A	41
LAMPIRAN B	43
LAMPIRAN C	47
LAMPIRAN D	51
BIODATA PENULIS	57

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	(a) Struktur kristal NASICON (b) Struktur kristal olivine	7
Gambar 2.2	Fenomena konduktifitas ionik dan elektronik pada material katoda.	10
Gambar 2.3	Ilustrasi pergerakan bola dan serbuk dalam ball mill (Basu, 2011)	16
Gambar 3.1	Flowchart sintesis $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	21
Gambar 4.1	Pola XRD material LiFePO_4 dan $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	24
Gambar 4.2	Hasil uji SEM material LiFePO_4/C	27
Gambar 4.3	Hasil uji SEM EDX.	29
Gambar 4.4	Grafik kandungan material (a) LiFePO_4/C , (b) $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$, (c) $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ dan (d) $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$	30
Gambar.4.5	Grafik nilai konduktivitas material material LiFePO_4/C dan $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x= 0.01, 0.02, 0.03$)	33
Gambar Lampiran 1	Hasil Rietica prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$	41
Gambar Lampiran 2	Hasil Rietica Material LiFePO_4 ($x=0.02, 0.03$)	42
Gambar Lampiran 3	Hasil Uji SEM LiFePO_4/C	43
Gambar Lampiran 4	Hasil Uji SEM $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$	44
GambarLampiran 5	Hasil Uji SEM $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$	45
Gambar Lampiran 6	Hasil Uji SEM $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$	46
Gambar Lampiran 7	Hasil PSA sampel LFP-C	47
Gambar Lampiran 8	Hasil PSA sampel 2	48
Gambar Lampiran 9	Hasil PSA sampel 3	49
Gambar Lampiran 10	Hasil PSA sampel 4	50

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Persentase LiFePO_4 dalam material	25
Tabel 4.2	Parameter kisi Partikel LiFePO_4/C	26
Tabel 4.3	Rerata Distribusi Ukuran Partikel LiFePO_4/C	32
Tabel 4.4	Rerata Distribusi Ukuran Partikel LiFePO_4/C	34
Lampiran 1.	Hasil rietica sampel LFP/C	41
Tabel Lampiran 2.	Hasil rietica sampel $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$	41
Tabel Lampiran 3.	Hasil rietica sampel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$	42
Tabel Lampiran 4.	Hasil rietica sampel $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4$	42
Tabel Lampiran 5.	Hasil data EIS	50

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penggunaan peralatan elektronik seperti handphone, laptop dan gadget lainnya semakin meningkat. Hal ini menyebabkan perlunya peralatan penyimpan energi listrik (baterai) yang efisien, bahan baku mudah diperoleh, ekonomis, ramah lingkungan dan berkapasitas tinggi. Salah satu jenis baterai yang memiliki beda potensial tinggi dan densitas energi tinggi yaitu baterai ion lithium. Baterai ion lithium sudah banyak digunakan sebagai sumber energi untuk peralatan elektronik *portable* bahkan pada mobil listrik. Baterai sekunder ialah baterai yang dapat dipakai ulang beberapa kali untuk mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik melalui proses elektrokimia. Proses elektrokimia ini berlangsung bolak-balik sehingga baterai ini disebut juga baterai isi ulang atau *rechargeable battery* (Linden dan Reddy, 2002).

LiFePO_4 memiliki kestabilan termal yang tinggi dan memiliki umur yang tinggi >1000 *cycle life* (Liu, 2017). Sehingga LiFePO_4 merupakan kandidat terbaik dalam penggunaannya sebagai katoda yang digunakan pada baterai mobil listrik. disamping kelebihanannya, LiFePO_4 memiliki kekurangan pada sifat elektrokimianya yaitu konduktivitas ionik dan konduktivitas listrik yang rendah (Masquillier, 1998). performa elektrokimia katoda LiFePO_4 dapat ditingkatkan dengan melakukan beberapa metode seperti melakukan pelapisan karbon, mereduksi ukuran partikel, dan melakukan doping kation. Pada penelitian-penelitian sebelumnya, pelapisan karbon pada LFP dapat meningkatkan sifat

konduktivitas listriknya hingga pada orde 10^{-3} S/cm. sedangkan pereduksian ukuran dapat meningkatkan performa pada LFP dikarenakan berkurangnya jarak transfer ion Li. Dan pendopingan dinilai dapat meningkatkan sifat elektrokimianya. Dalam penelitian ini, metode yang digunakan untuk mempercepat difusi ion lithium dari material LiFePO_4 yaitu dengan cara mendoping ion nikel (Ni). Sehingga diharapkan, doping ion nikel dapat mempercepat pergerakan ion lithium pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$.

1.2 Rumusan Masalah

Perumusan masalah dari tugas akhir ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh doping Ni terhadap fase-fase yang terbentuk pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$?
2. Bagaimana pengaruh konduktivitas listrik pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$?.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam Tugas Akhir ini antara lain adalah :

1. Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian tugas akhir ini adalah Li_2CO_3 sebagai sumber Li, Fe_3O_4 sebagai sumber Fe, $\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber Ni $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sebagai ion *phosphate* dan $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ sebagai coating carbon.
2. Pengujian pada prekursor LiFePO_4 dengan menggunakan uji XRD untuk mengetahui fase-fase yang terbentuk, untuk mengetahui ukuran dan persebaran partikel dengan menggunakan uji PSA , untuk mengetahui morfologi bentuk yang terdapat pada sampel dengan menggunakan

SEM-EDS, dan untuk mengetahui konduktivitas material menggunakan uji EIS.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian tugas akhir ini adalah :

1. Untuk mengetahui pengaruh doping Ni terhadap fase-fase yang terbentuk pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$.
2. Untuk mengetahui pengaruh konduktivitas listrik pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan proposal tugas akhir ini, tersusun dalam tiga bab yaitu : Bab I: Pendahuluan berisi latar belakang masalah, maksud dan tujuan, dan perumusan masalah tugas akhir. Bab II: Tinjauan Pustaka berisi mengenai kajian pustaka yang digunakan pada tugas akhir. Bab III: Metodologi Penelitian berisi tentang metode dan tahap pengambilan data tugas akhir. Bab IV berisikan hasil penelitian dan pembahasannya. Dan Bab V berisikan kesimpulan dan saran.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II

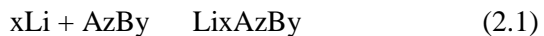
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Baterai

Baterai dibagi menjadi dua kelompok utama yaitu baterai primer (*primary battery*) dan baterai sekunder (*secondary battery*). Baterai primer adalah baterai yang dapat digunakan sekali saja sampai energi yang ada didalamnya habis digunakan. Sedangkan baterai sekunder merupakan penyimpan energi listrik yang dapat diisi ulang setelah digunakan. Pada baterai ion litium, ion litium bergerak dari elektroda negatif ke elektroda positif saat dilepaskan, dan kembali saat diisi ulang. (Linden dan Reddy, 2002). Kinerja baterai melibatkan transfer elektron melalui suatu media yang bersifat konduktif dari elektroda negatif (anoda) ke elektroda positif (katoda) sehingga menghasilkan arus listrik dan beda potensial (P Adityawan 2013).

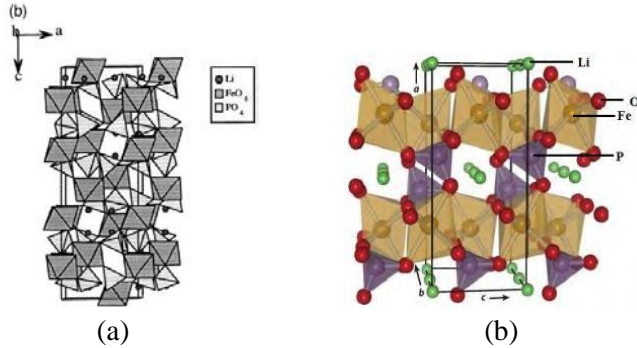
Pemilihan material katoda dan anoda baterai dengan kapasitas listrik yang besar sangat diperlukan untuk dapat menghasilkan sel baterai dengan power yang memadai. Faktor keamanan baterai yaitu, komponen separator. Komponen ini berfungsi sebagai barrier antara elektroda untuk menjamin tidak terjadinya hubungan pendek yang bisa menyebabkan kegagalan dalam baterai. Separator dapat berupa elektrolit yang berbentuk gel, atau plastik film microporous (nano pori), atau material inert berpori yang diisi dengan elektrolit cair. Sifat listrik separator ini mampu dilewati oleh ion tetapi juga mampu memblokir elektron, jadi bersifat konduktif ionik sekaligus tidak konduktif elektron. Komponen elektroda umumnya tersusun dari hasil sintesa material aktif yang bersifat konduktif baik secara ionik maupun

elektronik. Material aktif ini yang umumnya berbasiskan material keramik yang mampu bereaksi secara kimia menghasilkan aliran arus listrik selama baterai mengalami proses charging dan discharging. Reaksi kimia dalam baterai sekunder bersifat reversible, sehingga material penyusun sel dipilih dari material yang memiliki struktur kristal dengan kemampuan '*insertion compound*', yakni material keramik yang mampu menerima dan melepaskan x koefisien ion lithium per mol AzBy tanpa mengalami perubahan besar atau kerusakan dalam struktur kristalnya. Berikut adalah persamaan kimia dari reaksi kimia dalam baterai yang bersifat reversible seperti berikut (Triwibowo 2011).



2.2 Baterai *Lithium Ferro Phosphate* (LFP)

Baterai *lithium ferro phospat* (LFP) yang memiliki keunggulan yaitu biaya pembuatan lebih murah dibandingkan LiCoO_2 dan LiMn_2O_4 karena bahan – bahan pembentuknya mudah didapatkan di alam, tidak beracun, kapasitas sedang (170 mAh/g), dan ramah lingkungan. Baterai Li-ion juga memiliki bahan paling ringan dan memiliki potensial elektrokimia yang paling tinggi dibandingkan dengan logam lainnya. Baterai berbasis lithium cukup menjanjikan karena memiliki densitas tinggi, beda tegangan tinggi, *life time* lama, *no memory effect*, ramah lingkungan, *specific energi*, kepadatan energi tinggi, dan *power density* yang tinggi dibandingkan dengan jenis *rechargeable battery* yang lain.(Zhu , 2013). LFP ini memiliki dua tipe utama yaitu tipe yang berstruktur NASICON yaitu $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$, atau LiFeP_2O_7 dan tipe yang berstruktur *olivine* yaitu LiFePO_4 . Berikut ini adalah struktur kristal *nasicon* dan *olivine*



Gambar 2.1 (a) Struktur kristal *nasicon* (b) Struktur kristal *olivine*.

Olivine memiliki kapasitas teoritis 170 mAh g^{-1} dan tegangan rata-rata sebesar 3.4 V serta memiliki *cycle life* yang tinggi karena perubahan volume yang rendah yaitu sekitar 6.8% . LFP sendiri memiliki struktur *orthorhombic* yang situs Li dan Fe oktahedral dan P pada situs tetrahedral. Atom besi yang berada ditengah-tengah enam atom oksigen yang membentuk struktur oktahedron FeO_6 berada pada bidang $bc \langle 110 \rangle$ dan rantai linear LiO_6 oktahedral yang paralel terhadap sumbu- $b \langle 010 \rangle$ yang terhubung bersama dengan PO_4 tetrahedral yang membentuk struktur tiga dimensi yang stabil (Satyavani, 2016). LFP ini termasuk kedalam grup spasi Pnma . Memiliki parameter kisi $a = 10.33 \text{ \AA}$, $b = 6.01 \text{ \AA}$, $c = 4.69 \text{ \AA}$, dan $V = 291.17 \text{ \AA}^3$. Saat pelepasan ion Li, LiFePO_4 menjadi FePO_4 tanpa adanya perubahan struktur kristal. Namun, terdapat perubahan pada parameter kisinya, menjadi $a = 9.81 \text{ \AA}$, $b = 5.79 \text{ \AA}$, $c = 4.78 \text{ \AA}$, dan $V = 271.5 \text{ \AA}^3$ (Zhang, 2011). Saat proses pelepasan ion Li atau saat proses *charge*, reaksi kimianya dapat dituliskan.



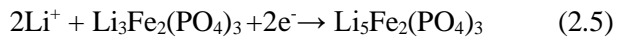
dan saat proses *discharge* terjadi reaksi.



Sedangkan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ atau *nasicon* memiliki struktur *polymorph* yaitu monoklinik $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ dengan *space group* ($\text{P}2_1/\text{n}$) dengan parameter kisi $a=8.561(3)$, $b=8.626(2)$, dan $c=12.026(2)$ dengan $\beta=90.52(3)$ dan volume kisi $V=888.086$ dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ trigonal dengan *space group* ($\text{R}-3\text{c}$) dengan parameter kisis $a=b=8.300(6)$ dan $c=22.53(1)$ dengan volume kisis = 1552.09 (Masquelier, 1998). *Nasicon* memilki kapasitas teoritis 128.2 mAh/g dan tegangan rata-rata sebesar 2.8 V (Andersson, 2000). Saat proses pelepasan ion Li atau saat proses *charge*, reaksi kimianya dapat dituliskan .



dan saat proses *discharge* terjadi reaksi



(Toprakci, 2010)

Tipe Nasicon memiliki konduktivitas ionik yang relatif baik dari gangguan ion lithium di dalam strukturnya daripada tipe LiFePO_4 . Sintesis $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ lebih mudah daripada LiFePO_4 sehingga sangat besar kemungkinannya terjadinya fase ini dalam pembuatan LFP.(Desy P ,2014)

Perbandingan LiFePO_4 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sebagai bahan positif menunjukkan bahwa keduanya telah berhasil digunakan sebagai katoda baterai Li-ion secara komersial. Bahan-bahan ini menunjukkan reversibilitas yang baik untuk pasangan $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks. LFP memiliki dua bentuk yang berlimpah LiFePO_4 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Dalam LiFePO_4 , ion besi dalam keadaan oksidasi dari 2+ dan di $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, memiliki keadaan oksidasi 3+. Terjadinya transformasi fasa ini dikarenakan adanya perlakuan heat treatment yaitu proses kalsinasi. Dimana pemberian temperatur kalsinasi ini memberikan energi aktivasi pada atom penyusun bahan tersebut, sehingga dengan adanya energi aktivasi menyebabkan atom penyusun bahan akan bervibrasi kemudian

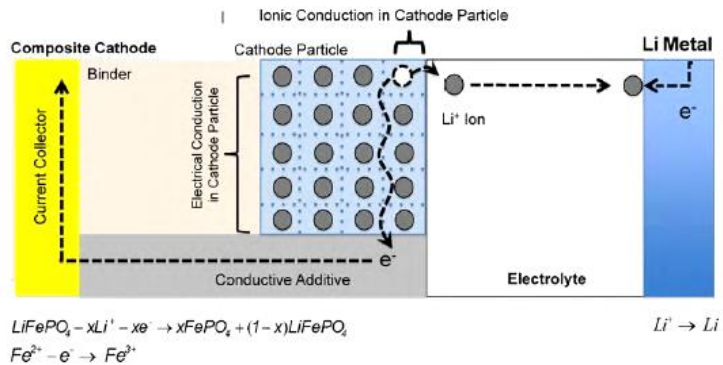
melepaskan ikatannya dan bergerak ke posisi baru atau berpindah ke kisi lainnya, proses tersebut sering disebut proses difusi. Transformasi fasa juga dapat disebabkan oleh perpindahan atom secara intertisi akibat pemberian temperatur kalsinasi (Arum,2014)

2.3 Katoda Baterai LFP

Lithium ferro phosphate (LFP) merupakan material katoda yang cukup menjanjikan terutama pada besarnya potensi sebagai generasi selanjutnya dari baterai ion lithium yang digunakan dalam EVs atau HEVs dikarenakan keunggulannya. Katoda jenis ini telah diperkenalkan pertama kali pada tahun 1997 dan sampai saat ini telah banyak penelitian dan pengembangan yang dilakukan mulai dari investigasi *synthesis routes*, struktur kristal, pembentukan sifat fisik, kimia, dan sifat elektrokimia dari katoda LFP. Baterai LFP dapat digunakan sebagai baterai sekunder. Hal ini disebabkan struktur katoda dan anoda yang tidak berubah saat proses redoks terjadi. Baterai sekunder Lithium, memungkinkan Li-ion bergerak bolak-balik dari anoda ke katoda pada saat *discharging* dan begitu pula sebaliknya pada saat *charging*. Lithium-ion keluar masuk ke dalam struktur host yang memiliki cacat/ *defect* sebagai interstisial. Proses keluar masuk ini disebut proses (de)interkalasi (Triwibowo 2011)

Semakin banyak ion Lithium dipindahkan dari katoda ke anoda maka semakin besar pula densitas energi sel baterai. Semakin banyak ion Lithium yang kembali ke katoda dari anoda setiap detiknya, maka semakin besar densitas power-nya. Performa/ *rate capability* sel baterai sangat bergantung pada kondisi transfer muatan/ *charge transfer*. Mekanisme ini berkaitan erat dengan proses difusi dan konduktifitas elektronik dan ionik dari komponen pembentuk sel baterai. Berbeda dengan material elektrolit yang semata-mata hanya memfasilitasi ion

lithium menyeberang dari kathoda ke anoda dan sebaliknya, hingga harus bersifat konduktif ionik semata. Material kathoda tidak saja harus bersifat konduktif ionik, namun juga harus bersifat konduktif elektronik. Saat proses *charging* ion Lithium akan dilepaskan dari kathoda ke anoda melalui elektrolit, dengan begitu kathoda harus bersifat konduktif ionik. Bersamaan dengan itu elektron akan dilepaskan melewati rangkaian luar menuju anoda, ini berarti kathoda juga harus bersifat konduktif elektronik. Proses ini diilustrasikan pada Gambar 2.2.(Triwibowo 2011)



Gambar 2.2. Fenomena konduktifitas ionik dan elektronik pada material kathoda

Konduktifitas material katoda yang digunakan dalam sel baterai sekunder lithium saat ini terbilang rendah, contohnya LiFePO_4 yang hanya memiliki konduktifitas sekitar 10^{-9} S/cm. Berbagai cara dilakukan untuk meningkatkan konduktifitas sekaligus memperbaiki performa baterai, termasuk didalamnya untuk mencapai nilai teoritik kapasitas baterai. Cara yang umum dilakukan diantaranya adalah:

a. Memberikan lapisan karbon pada butir serbuk material kathoda / *carbon coating*. Dengan cara ini konduktifitas elektronik akan meningkat

b. *Doping* dengan element hingga terbentuk *defects* dalam struktur kristal dimana lithium ion dapat dengan mudah berinterkalasi dalam jumlah yang besar kedalam *host material*

c. Menggunakan material berukuran nano pada komponen sel baterai. Dengan cara ini kontak permukaan akan meningkat, sehingga jumlah ion Lithium yang bereaksi akan bertambah.

d. Memperpendek *diffusion length* ion lithium yang bergerak baik didalam elektroda maupun didalam elektrolit. Penggunaan material berukuran nano akan mempercepat proses *charge transfer*

Pemilihan material matriks yang tepat sesuai dengan peruntukannya, apakah konduktif ionik atau elektronik. (Triwibowo 2011)

2.4 Nikel asetat

Nikel (II) asetat tetrahidrat Nikel aetat merupakan nama senyawa organik dengan rumus $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. Nikel nitrat terdapat dalam bentuk hidrat dan anhidrat dengan massa molekul relatif sebesar 182,703 g/mol. Nikel aseta tetrahidrat adalah senyawa kimia yang memiliki rumus $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ dengan massa molekul relatif sebesar 248,8 g/mol dengan rumus kimia sebagai berikut:



Nikel Asetat merupakan padatan yang berwarna hijau, tidak berbau, densitas anhidratnya sekitar 1,798 g/cm³ dan tetrahidratnya 1,744 g/cm³ , terdekomposisi jika dipanaskan, larut

dalam metanol dan tidak larut dalam dietil eter dan n-oktanol(Linden, 1995). Suatu unsur Ni memiliki jari-jari yang lebih kecil dari unsur Fe sehingga akan masuk dalam kisi apabila di dopingkan pada LiFePO_4 . Doping Ni dapat mempengaruhi morfologi partikel sehingga dapat mempersingkat jalur difusi ion lithium serta meningkatkan daerah aktivasi elektrokimia, yang bermanfaat untuk memperbaiki kinerja *electrochemical* material. Adanya doping Ni meningkatkan stabilitas struktural LiFePO_4 , memperpanjang ikatan, mengurangi hambatan transfer muatan, meningkatkan konduktivitas elektronik dan kecepatan fusi Li pada LiFePO_4 . Sehingga doping Ni dapat dikatakan suatu pendekatan yang efektif untuk mencapai kinerja elektrokimia yang sangat baik untuk bahan positif fosfat.(Yuan, 2016)

2.5 EIS (*Electrochemical Impedance Spectrometry*)

EIS (*Electrochemical Impedance Spectrometry*) adalah sebuah teknik analisis yang digunakan untuk mempelajari sifat elektrik dari sistem elektroda-elektrolit yaitu konduktivitas. EIS telah banyak digunakan secara luas dalam bidang elektrokimia seperti pelapisan material (*coating*), baterai, sel bahan bakar (*fuel cell*) dan lainnya. Impedansi adalah ukuran penolakan terhadap arus bolak balik, satuannya adalah ohm. Jumlah seluruh hambatan serta impedansi seluruh induktor dan kapasitor yang akan memberikan jumlah penolakan yang bervariasi terhadap arus tergantung pada perubahan arus. Impedansi di lambangkan dengan simbol Z dan memiliki satuan Ohm (Ω). Impedansi dapat mengukur impedansi rangkaian atau komponen elektrik apapun. Hasil pengukurannya akan memberi informasi seberapa besar rangkaian tersebut menghambat aliran elektron (arus). Ada dua variabel berbeda yang memperlambat laju arus, yaitu resistansi (R) atau hambatan adalah perlambatan arus yang disebabkan oleh

bahan dan bentuk dari komponen. Variabel ini paling besar terdapat di resistor, meski seluruh komponen pasti memiliki setidaknya sedikit hambatan. Reaktansi (X) adalah perlambatan arus dikarenakan bidang elektrik dan magnetis yang menolak perubahan arus atau tegangan. Variabel reaktansi paling signifikan terhadap kapasitor dan induktor. Variabel resistansi dan reaktansi berkontribusi terhadap impedansi (Subhan.2011)

Konduktivitas adalah kemampuan suatu bahan (larutan, gas, atau logam) untuk menghantarkan arus listrik. Dalam suatu larutan, arus listrik dibawa oleh kation- kation dan anion-anion, sedangkan dalam logam arus listrik dibawa oleh electron-elektron. Sehingga dapat dikatakan bahwa Konduktivitas listrik adalah ukuran dari kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus listrik . Jika suatu beda potensial listrik ditempatkan pada ujung-ujung sebuah konduktor ,muatan-muatan yang bergerak akan berpindah dan menghasilkan arus listrik. Konduktivitas listrik didefinisikan sebagai ratio dari rapat arus terhadap kuat medan listrik. (Viantyas, 2014). Suatu air murni mempunyai slope yang relative besar yaitu 5.2 %.

Pengukuran konduktivitas dapat dilakukan dengan menggunakan arus listrik yang dialirkan pada dua elektroda yang dicelupkan kedalam air atau larutan kimia, dan mengukur tegangan yang dihasilkan. Selama proses ini ,kation berpindah ke elektroda negative dan anion berpindah ke elektroda positif , larutan bertindak sebagai penghantar listrik. Beberapa jenis khusus konduktivimeter menggunakan arus listrik bolak-balik (AC). Pada frekwensi optimal dengan dua elektroda aktif dan mengukur beda tegangan yang dihasilkan suatu larutan. Kuat arus dan beda tegangan digunakan untuk menghitung hantaran listrik (*Conductance*). (Rahmawati 2008)

Perhitungan konduktivitas dilakukan dengan melakukan interpretasi dari ukuran busur. Dimana akan didapatkan nilai impedansi R_{bahan} dan R_{ion} . Nilai R_{bahan} menunjukkan karakteristik dari bahan material yang bersifat ohmik, sementara R_{ion} menunjukkan karakteristik kualitatif dari transfer ion antar elektroda. Karakteristik R_{bahan} selalu nampak pada data berfrekuensi tinggi, sementara R_{ion} teramati pada frekuensi rendah (Triwibowo 2011). Untuk mendapatkan nilai R_{tot} , maka kita harus mendapatkan $Z = 0$ dengan cara melakukan ekstrapolasi membentuk setengah lingkaran seperti gambar diatas. R_{tot} merupakan penjumlahan dari R_{bahan} dan R_{ion} . Dari nilai $Z = R_{\text{ct}}$ ini, kita dapat menentukan konduktifitas bahan dengan menggunakan persamaan :

$$\sigma = \frac{t}{A R_{\text{ct}}} \quad (2.7)$$

dengan R_{total} adalah Jumlah impedansi reel (ohm) , T adalah Tebal bahan (cm) , dan A adalah Luas penampang bahan (cm^2) (Rahmawati 2008).

Selain konduktivitas, parameter lain yang berhubungan dengan sifat elektrokimia dari sampel adalah rapat arus (i^0) dan koefisien difusi ion lithium (D_{Li^+}) yang masing-masing ditunjukkan oleh persamaan berikut :

$$i^0 = \frac{RT}{nFR_{\text{ct}}} \quad (2.8)$$

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_0^2} \quad (2.9)$$

Keterangan :

i^0 = rapat arus (mA/cm²)

R = tetapan gas ideal (8,314 J/mol.K)

T = suhu mutlak (298,15 K)

n = jumlah elektron per molekul yang berpindah selama proses interkalasi (untuk TiO₂, n = 1)

F = konstanta faraday (96500 C/mol)

C = konsentrasi ion lithium di dalam *bulk* (4,37x10⁻³ mol/cm³)

σ_w = koefisien Warburg ($\Omega\text{cm}^2\text{s}^{-1/2}$)

R_{ct} = hambatan elektrolit (Ω)

D_{Li^+} = koefisien difusi ion lithium (cm²/s)

Koefisien warburg (σ_w) bisa didapatkan dengan menggunakan persamaan berikut:

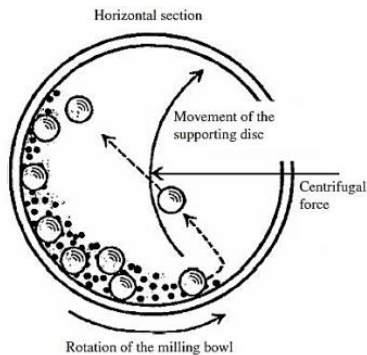
$$Z_{Rs} = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

(Mandi, 2014)

2.6 Metode Solid State

Metode *Solid-state reaction* merupakan metode konvensional dalam sintesis material katoda *Lithium iron phosphate* (LFP). Material katoda yang dihasilkan melalui metode *solid-state* berbentuk partikel yang tidak seukuran sehingga memerlukan tahapan lebih lanjut (Zhang, 2012), pada metode ini membutuhkan temperatur kalsinasi yang tinggi, energi yang tinggi, waktu proses pemanasan yang panjang dan dalam lingkungan atmosfer tertentu agar bahan dasar atau bahan baku seluruhnya bereaksi menjadi material katoda tanpa adanya pengotor (Trócoli, 2014). Kelebihan metode *solid-state* adalah proses sangat sederhana, ekonomis dan mudah dan memungkinkan reaktan dapat mengalami reaksi kimia tanpa pelarut saat proses pereduksian ukuran.

Pada metode *solid-state*, performa *electrochemical* dari LFP bergantung pada material dasar yang digunakan (Zhang, 2012). Proses pembuatan katoda pada metode *solid state reaction* dilakukan dengan cara menggerus bahan dasar menjadi satu dalam waktu yang relatif cukup panjang dengan menggunakan mortar atau melalui *ball milling*. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan pencampuran secara homogen serta mereduksi ukuran serbuk.



Gambar 2.3 Ilustrasi pergerakan bola dan serbuk dalam ball mill (Basu, 2011)

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah mortar, *cruicible*, *ultrasonic cleaner*, spatula besi dan kaca, alu, *glass beker*, neraca digital, *planetary ball mil*, *furnace*, *X-Ray Diffractometer Philips X'Pert MPD*, *glove box*, *Electrochemical impedance spectroscopy* menggunakan alat LCR-meter merek HIOKI 35320-50. *Particle Size Analyzer* menggunakan alat Zetasizer Nano ZS.

3.1.2 Bahan

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan prekursor Fe dari batuan besi tanah laut (Fe_3O_4). Untuk ion menggunakan lithium karbonat Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, dan glukosa. Untuk pembuatan coin cell membutuhkan bahan separator *polyetilen*, lembaran metal litium sebagai anoda, elektrolit (LiPF_6), kasa.

3.2 Langkah kerja

3.2.1 Sintesis $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Proses sintesis $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ dilakukan dengan beberapa tahapan sebagai berikut ini Disiapkan prekursor seperti Fe_3O_4 , Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, dan glukosa. Sesuai perhitungan stoikiometri dengan variasi doping Ni ($x = 0.00, 0.01, 0.02, \text{ dan } 0.03$). Bahan dicampurkan dan dihaluskan menggunakan *mortar*. Lalu prekursor *dimilling* selama 6 jam dalam media alkohol. Kemudian dilakukan pengeringan dengan suhu 110°C selama 2-3 jam. Dan sampel dihaluskan dengan

menggunakan *mortar*. Setelah dihaluskan, sampel dikalsinasi pada suhu 400°C selama 10 jam. Sampel yang telah dikalsinasi tadi dihaluskan dan kemudian *dimilling* kembali dengan waktu 3 jam. Kemudian dikeringkan kembali dengan suhu 110°C selama 3 jam. Langkah terakhir yaitu dilakukan kalsinasi pada suhu 750°C selama 10 jam.

3.2.2 Pembuatan lembaran Katoda

Pembuatan lembaran katoda ini bertujuan untuk pembuatan *coin cell* baterai untuk pengujian EIS. Proses pembuatan lembar katoda ini dengan tahapan berikut Pertama dipanaskan DMAC dengan diaduk menggunakan stirer selama 5 menit. Lalu masukan PVDF kedalam DMAC yang telah dipanaskan secara perlahan-lahan kemudian tunggu selama 15 menit untuk menghomogenkan larutan. Masukan Super P kedalam larutan tersebut secara perlahan dan tunggu selama 15 menit. Kemudian masukkan prekursor yang telah dibuat kedalam larutan tersebut secara perlahan-lahan dan tunggu selama 30 menit. Kemudian disiapkan *aluminium foil* yang telah dibersihkan oleh *ethanol* sebagai tempat lapisan katoda. Disiapkan juga alat *doctor blade* untuk membuat lembaran katoda dengan tebal 0.2 mm. Lalu masukkan kedalam oven setelah proses pelapisan katoda terhadap *aluminium foil* hingga kering. Dan bentuk prekursor dan separator yang telah menjadi lembaran menjadi lingkaran dengan ukuran yang telah disesuaikan. dan hitung ketebalan dan berat lapisan katoda.

3.2.3 Pembuatan baterai $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Pembuatan baterai ini dengan assembly sampel dan kemudian di buat *coin cell*. Berikut ini adalah tahapan pembuatan sebagai berikut Pertama wadah *coin cell* dan kassa di rendam kedalam *ethanol* selama 5 menit lalu keringkan Lalu alat *glove box* disiapkan. Kemudian sampel dimasukkan pada wadah coin cell lalu lapisi dengan separator. Dimasukkan juga anoda di lapisan atas separator kemudian diberi elektrolit lalu di masukkan lempengan koin dan masukan kassa lalu tutup coin cell nya. Terakhir *Coin cell* yang telah di susun di tekan menggunakan alat hingga dalam rangkaian tertutup.

3.3 Karakterisasi Bahan

3.3.1 Uji XRD (*X-Ray Diffraction*)

Karakterisasi XRD dilakukan untuk menganalisis komposisi fasa bahan. Panjang gelombang yang digunakan adalah Cu K- α_1 dengan panjang gelombang $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$. Karakterisasi XRD untuk LFP digunakan sudut $10^\circ\text{--}70^\circ$. Pengujian XRD dilakukan dengan menggunakan alat *X-Ray Diffractometer Philips X'Pert MPD*. XRD ini berdasarkan pada hukum Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

3.3.2 Uji PSA (*Particle Size Analyzer*)

Pengujian PSA merupakan salah satu pengujian secara kuantitatif untuk mengidentifikasi ukuran rata – rata partikel, yang memiliki kemampuan pengukuran sampai orde nanometer. Karakterisasi PSA dilakukan untuk mengetahui distribusi ukuran partikel LiNiFePO_4 . Pengujian dilakukan dengan menggunakan Zetasizer Nano ZS.

3.3.3 Uji SEM-EDS (*Scanning Electron Microscope*)

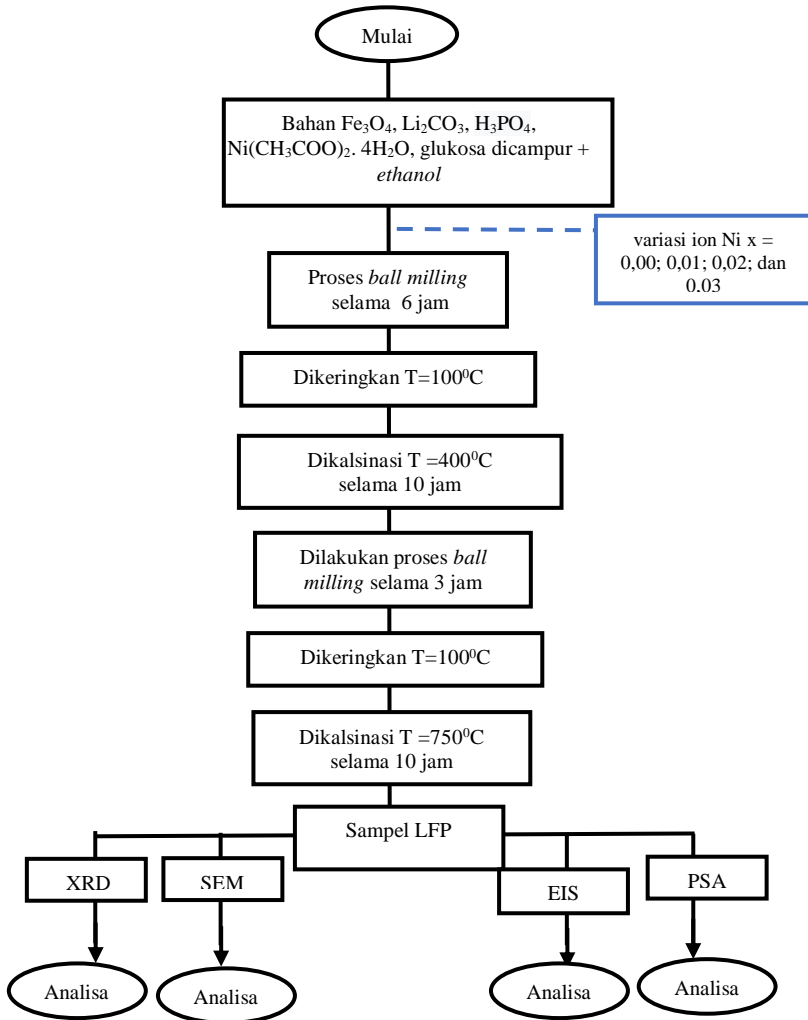
Karakterisasi SEM dilakukan untuk menganalisis morfologi bahan. Pengujian dilakukan di Laboratorium Energi Lembaga Penelitian dan Pengembangan Masyarakat Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

3.3.4 Uji *Electrochemical Impedance spectroscopy*

Pengujian konduktivitas ionik menggunakan metode pengujian *Electrochemical Impedance spectroscopy* (EIS). EIS ini bertujuan untuk menganalisis sifat elektrik dari sistem elektroda-elektrolit. Pengujian menggunakan metode *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) dengan alat LCR-meter merek HIOKI 35320-50.

3.4 Diagram Alir Penelitian

Separasi serbuk $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$



Gambar 3.1 Flowchart sintesis $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

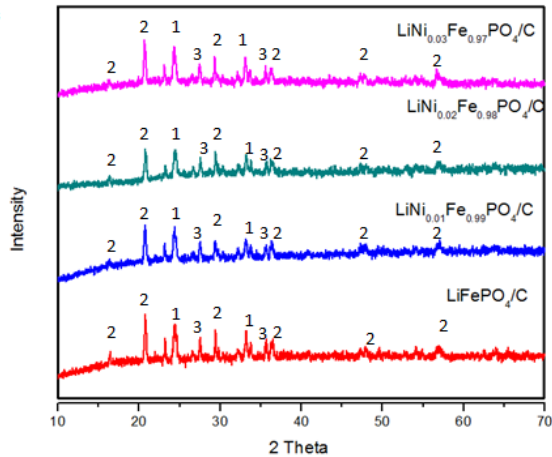
4.1 Analisis *X-Ray Diffraction*

4.1.1 Analisa fasa dan komposisi fasa

Pada penelitian ini dilakukan sintesis katoda $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ dengan doping Ni menggunakan metode *solid state*. Metode *solid state* merupakan metode pembentukan struktur kimiawi dalam kondisi temperatur dan kondisi tekanan yang tinggi. (Satyavani, 2015). Proses pembuatan prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ini dilakukan dengan proses milling dan proses kalsinasi. Proses milling ini bertujuan untuk mereduksi ukuran partikel dan meningkatkan tingkat homogen suatu prekursor. Sedangkan proses kalsinasi yang dilakukan bertujuan untuk mendekomposisi prekursor dan membentuk struktur, ukuran dan kapasitas pada prekursor katoda $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$.

Dari hasil olah karakteriasi prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. akan dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD) pada rentang sudut antara 10^0 - 70^0 . Untuk mengidentifikasi fasa yang diduga sebagai struktur LFP dilakukan proses pengolahan data menggunakan *software Match* dan *Rietica*. Dari hasil pengolahan data secara kualitatif menggunakan *software match!* didapatkan bahwa terjadinya pembentukan 3 fase penyusun $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Fase yang terbentuk yakni adalah fase LiFePO_4 dengan COD-2300352, fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ dengan COD -4002254 dan fase Fe_2O_3 dengan COD-4002383. Pada gambar 4.1 ini dimana pola difraksi pada material terlihat memiliki beberapa puncak tinggi yang menandakan terbentuknya fase kristalin dan beberapa puncak rendah yang menunjukkan adanya fase amorf pada prekursor .

1= $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$
 2= LiFePO_4
 3= Fe_2O_3



Gambar 4.1 Pola XRD material LiFePO_4 dan $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03$)

Dari hasil analisa fase dengan menggunakan software *match!*, fase-fase yang telah diketahui akan diolah lebih lanjut menggunakan software *Rietica*. software *Rietica* ini digunakan untuk penganalisaan secara kuantitatif serta untuk meningkatkan keakuratan kandungan fase LiFePO_4 yang terbentuk pada prekursor katoda $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Dari hasil olah didapatkan beberapa persentase fase LiFePO_4 yang dapat dilihat pada tabel 4.1. Pada tabel tersebut diketahui fase LiFePO_4 tertinggi terdapat pada material $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ sebesar 61.04% dengan presentase fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ sebesar 14.72% dan persentase fase Fe_2O_3 sebesar 24.28%. Adanya fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ atau sering di sebut fase *nasicon* ini terbentuk karena reaksi LFP/C saat dilakukan kalsinasi dengan menggunakan *furnice non inert*. Sedangkan adanya fase Fe_2O_3 yang merupakan fase *hematite* ini terjadi karena adanya prekursor Fe_3O_4 sebagai sumber Fe pada

prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ mengalami proses oksidasi dari Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} . Hal inilah yang menyebabkan adanya fase lain selain LiFePO_4 . Unsur Fe akan cenderung membentuk keadaan oksidasi Fe^{3+} pada Fe_2O_3 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ yang memiliki keadaan oksidasi yang lebih stabil dibandingkan dengan oksidasi Fe^{2+} pada fase LiFePO_4 . Terbentuknya fase Fe_2O_3 ini juga diakibatkan oleh adanya unsur Fe_3O_4 sebagai sumber Fe pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ merupakan material yang cukup reaktif terhadap lingkungannya. sehingga pada saat proses kalsinasi yang dilakukan pada *furnace* dengan kondisi tidak *inert* itu dapat memicu terjadinya ikatan-ikatan partikel yang membentuk fase lain yang tidak dikehendaki. Transformasi fasa juga dapat disebabkan oleh perpindahan atom secara intertisi akibat pemberian temperatur kalsinasi

Tabel 4.1 Persentase LiFePO_4 dalam material

No	Jenis material	Persentase		
		LiFePO_4	$\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$	Fe_2O_3
1	LFP/C	51.43	24.34	24.23
2	$\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$	60.38	14.72	24.90
3	$\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$	61.04	14.68	24.28
4	$\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4$	54.52	20.89	24.59

Dari hasil olah *Rietica* pada tabel 4.1, dapat dilihat bahwa. Semakin tingginya persentase fase LiFePO_4 ini dapat menurunkan fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$. Namun hal itu tidak berpengaruh dengan fase Fe_2O_3 . Ketidakstabilan fase Fe_2O_3 membuktikan bahwa ion Fe lebih cenderung bereaksi dengan atom-atom lain membentuk ikatan yang lebih stabil dalam kondisi *non inert*.

4.1.2 Analisis keberhasilan doping Ni

Keberhasilan doping Ni diindikasikan dengan berkurangnya volume kisi yang mengakibatkan penurunan parameter-parameter kisinya (Qing dan Yuan). Hal ini juga disebabkan dengan perbedaan ukuran jari-jari ion doping dengan jari-jari ion material yang di dopingnya. Pada penelitian ini ukuran jari-jari Ni^{2+} (0.69 Å) sebagai doping lebih kecilnya dibandingkan jari-jari Fe^{2+} (0.74 Å) sebagai material yang di doping. Dapat dilihat dari tabel 4.2, dari tabel tersebut dapat disimpulkan bahwa pendopongan Ni pada katoda LiFePO_4 telah berhasil dilakukan. Hal ini dapat dibuktikan dengan mengamati ukuran volume kisi material. Apabila ukuran jari-jari ion doping lebih kecil daripada ukuran jari-jari ion yang di doping maka volume kisi partikel akan mengecil. Ini di disebabkan oleh unsur pendoping yang memiliki jari-jari ion lebih kecil menggantikan posisi parameter kisi dari unsur yang didopingnya. Sehingga mengakibatkan mengecilnya ukuran volume kisi partikel.

Tabel 4.2 Parameter kisi Partikel LiFePO_4/C

Komposisi	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
LFP/C	10.332	6.056	4.692	293.581
$\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$	10.342	6.052	4.655	291.355
$\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$	10.337	6.050	4.655	291.118
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4$	10.327	6.052	4.656	290.701

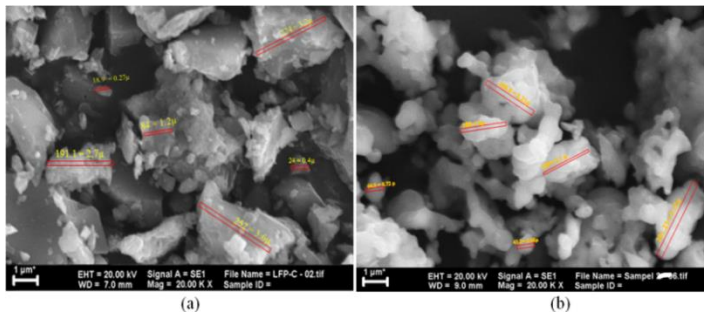
Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa nilai volume kisi pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ relatif lebih kecil sebanding dengan peningkatan jumlah dopingannya. Sehingga dapat dikatakan bahwa proses pendopongan telah berhasil. Penurunan pada Volume kisi ini dikarenakan adanya ion Ni yang menyisip pada

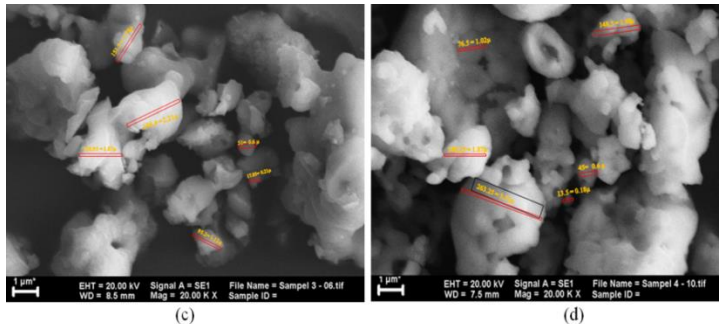
salah satu parameter kisi. Sehingga ukuran yang disubstitusikannya akan relatif mengecil kecil. Keberhasilan doping Ni juga dapat dilihat dari puncak XRD yang bergeser. Bergesernya puncak XRD ini menandakan bahwa volume cell yang mengecil akan membuat puncak kristalin bergeser kearah kiri dimana dikarenakan jari-jari doping Ni lebih kecil dari jari-jari yang di dopingnya.

4.2 Analisis Ukuran Partikel

4.2.1 Analisis Bentuk Morfologi dengan SEM-EDS

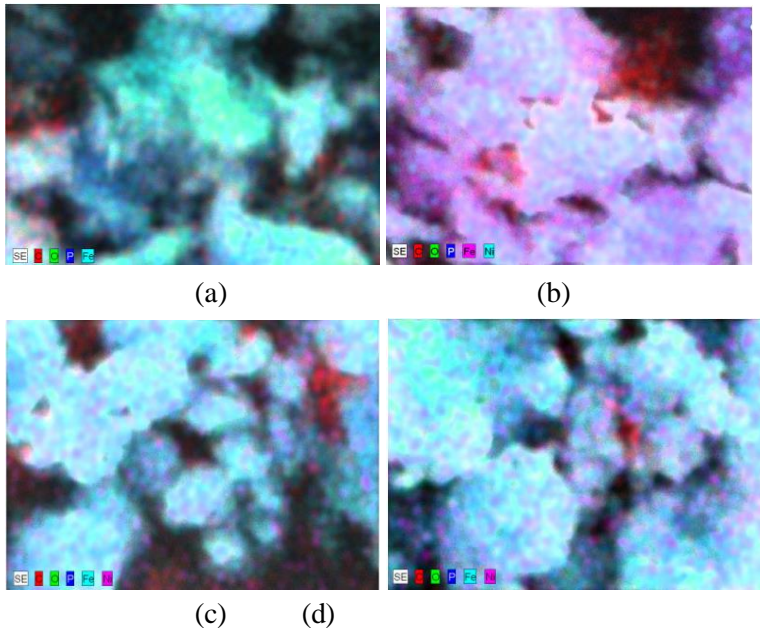
Performa prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ sangat di pengaruhi oleh beberapa faktor. salah satu diantaranya yakni dari struktur morfologi material. Pada prinsipnya pembuatan $\text{LiNiFePO}_4/\text{C}$ merupakan gabungan dari material LiFePO_4 yang mana logam Fe di doping dengan Ni guna meningkatkan konduktivitas ionik yang terbentuk. Untuk mengetahui bentuk struktur morfologi pada partikel $\text{LiNiFePO}_4/\text{C}$ dengan dilakukan uji *Scanning Electron Microscope* (SEM). Sedangkan untuk mengetahui distribusi karbon pada sampel LiFePO_4/C doping Ni dilakukan uji *Energi Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS).





Gambar 4.2 Hasil uji SEM material (a) LiFePO_4/C , (b) $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$, (c) $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ dan (d) $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$

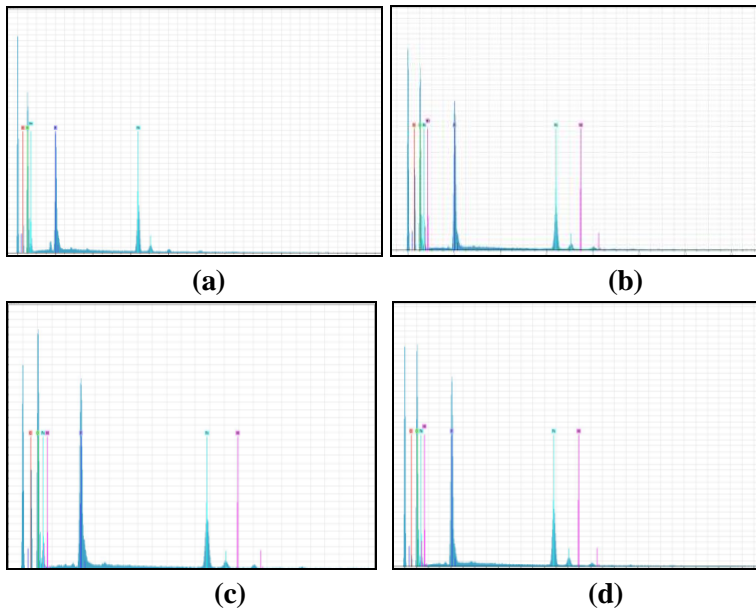
Dari gambar 4.2 dapat dilihat bahwa ukuran partikel setiap variasi material berbeda-beda. Pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ terdapatnya ukuran partikel yang masih terlihat cukup besar, namun ada pula ukuran partikelnya yang kecil sehingga bila di rata-rata ukuran partikelnya $1,69\mu\text{m}$. Untuk material $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$ ukuran partikelnya hampir sama dengan ukuran partikel LiFePO_4/C , yakni sebesar $1,7\mu\text{m}$. Pada material $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ rata-rata ukuran partikelnya $1,21\mu\text{m}$ dan untuk material $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$ rata-rata ukurannya $1,52\mu\text{m}$. Dari hasil SEM dapat dilihat bahwa masih banyak terdapatnya material yang ukurannya besar. Karena partikel yang lebih kecil cenderung menempel satu sama lainnya atau mengalami aglomerasi. Hal ini kemungkinan besar diakibatkan oleh adanya karbon yang menjadi *coating* pada material LFP. Adanya *coating* karbon yang tidak merata pada material ini dapat memicu terjadinya aglomerasi. Apabila kita lihat dari hasil EDS pengaruh karbon pada ukuran material cukup besar.



Gambar 4.3 Hasil uji SEM EDS material (a) LFP/C, (b) $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$, (c) $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ dan (d) $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$

Dari hasil pengujian SEM-EDS pada gambar 4.3 dapat kita lihat bahwa adanya persebaran karbon pada setiap material mempengaruhi karakteristik material tersebut. Bila dilihat dari gambar 4.3 (a) persebaran karbon pada material LFP/C tidaklah merata hal ini di lihat dari warna merah yang tersebar tidak merata pada permukaan. Bila dibandingkan dengan dengan sampel $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$, persebaran karbon pada sampel LFP/C lebih sedikit. Dapat dilihat dari permukaan sampel $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$ terlapisi warna merah secara tidak merata. Warna merah yang melapisinya adalah bentuk persebaran karbon pada material. Pada sampel $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$ ini dapat dilihat bahwa kandungan karbon yang melapisi permukaan tidaklah

merata. Sehingga membuat ukuran partikel lebih besar karena banyak terjadi aglomerasi. Untuk material $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ dapat dilihat bahwa persebaran karbon cukup merata, persebaran karbon yang merata menghalangi interaksi antar partikel LFP yang menyebabkan partikel tersebut tidak memiliki kesempatan untuk aglomerasi sehingga ukuran partikelnya semakin kecil. Adanya karbon yang menggumpal akan mengakibatkan adanya daerah yang resistif, sehingga mengganggu terhambatnya pergerakan ion lithium. Terhambatnya pergerakan ion Lithium ini menyebabkan nilai konduktivitas pada prekursor akan menurun.



Gambar 4.4 Grafik kandungan material (a) LiFePO_4/C , (b) $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$, (c) $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ dan (d) $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$

Dari hasil pengujian SEM-EDS pada gambar 4.4 dapat kita lihat bahwa selain adanya persebaran karbon pada setiap material, Terdapat pula substitusi unsur Ni pada unsur Fe. Proses substitusi unsur Ni pada unsur Fe ini yang membuktikan keberhasilan dalam pendopingan material LFP dengan Ni. Hal ini juga dapat dilihat pada gambar 4.3 (b). Pada gambar tersebut terlihat bahwa unsur Ni yang berwarna biru tersebar merata pada permukaan Fe yang berwarna ungu. Pada gambar 4.4 (c) dan (d) juga dapat dilihat adanya unsur Ni yang berwarna ungu tersebar merata pada unsur Fe yang berwarna biru. Hubungan SEM dengan konduktivitas listrik yakni pada saat kandungan karbon yang merata pada permukaan, sifat alami karbon yang banyak mengandung elektrostatis akan menghasilkan medan listrik. Adanya ion Li yang melalui medan listrik akan mengalami gaya *coloumb*. Gaya *coloumb* ini mempercepat adanya pergerakan muatan ion lithium yang berada pada lapisan karbon yang merata sehingga ion lithium akan mudah bergerak. Namun saat pelapisan karbon tidak merata maka pergerakan ion lithiumnya akan terhambat.

4.2.2 Analisis Distribusi Ukuran partikel dengan Particle Size Analyzer(PSA)

Dari hasil analisis PSA, didapatkan bahwa diameter butir LiFePO_4 berada pada kisaran 120 nm hingga 149.5 nm. Hal ini menunjukkan bahwa material berada dalam orde nano. Dari hasil uji PSA didapatkan rerata partikel terkecil pada prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ yakni pada sampel $\text{LiNi}_{0,02}\text{Fe}_{0,99}\text{PO}_4$ dengan ukuran 120 nm. Untuk hasil keseluruhan rerata ukuran partikel LiFePO_4/C ditampilkan dalam bentuk tabel berikut :

Tabel 4.3 Rerata Distribusi Ukuran Partikel LiFePO_4/C

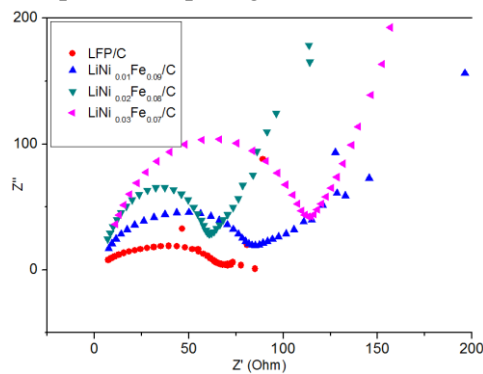
Material	Rerata Distribusi ukuran partikel
LFP/C	149.5 nm
$\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$	147.8 nm
$\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$	120.0 nm
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4$	139.1 nm

Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa rerata distribusi ukuran partikel LFP/C memiliki ukuran yang lebih besar. Sedangkan ukuran partikel yang didoping dengan Ni ukuran partikelnya cenderung mengecil. Perbedaan distribusi ukuran partikel yang terbentuk dengan hasil pengujian SEM disebabkan karena beberapa faktor. Salah satu diantaranya disebabkan oleh perlakuan penumbukan pada saat pencampuran material dan proses penumbukan sampel sebelum dilakukan kalsinasi dengan tekanan yang berbeda. Sehingga pada saat dilakukan pemanasan, ukuran butir akan semakin membesar. Apabila pada proses penghalusan sebelumnya material tidak dihaluskan secara merata dengan tekanan yang sama pada semua bagian material, maka partikel besar di dalam material tersebut akan bersentuhan dengan butir-butir kecil di sekitarnya pada saat proses pemanasan. Hal ini akan berimbas pada semakin membesarnya ukuran rata-rata butir dalam material tersebut. Sementara pada sampel yang diberikan tekanan merata akan cenderung memiliki ukuran bulir yang lebih kecil. Selain itu terdapat perbedaan ukuran partikel dengan hasil uji SEM dengan uji PSA juga dikarenakan pada saat pengujian PSA prekursor dilarutkan dengan *Ethanol* di karenakan pada proses pengujian PSA dalam bentuk koloid yang dilakukan dengan menggunakan alat *ultrasonic cleaner*. Prekursor tersebut dilarutkan dengan *Ethanol* sehingga ukuran partikel yang awalnya

menggumpal akan terpecah. Selain itu penggunaan *ultrasonic cleaner* Dimana prinsip dari alat ini adalah memecahkan material yang aglomerasi dengan cara digetarkan. Partikel yang digetarkan akan saling menumbuk satu sama lain yang menyebabkan terurainya suatu aglomerasi pada prekursor. Sehingga prekursor yang beraglomerasi akan terpecah menjadi partikel yang lebih kecil. Dan dilakukan pengendapan selama 24 jam. Sehingga ukuran partikel yang besar tidak bercampur pada koloid melainkan akan mengendap.

4.3 Hasil Pengujian EIS pada Material Komposit KatodaLFP/C

Pengukuran nilai impedansi sampel dilakukan dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Pengukuran EIS menggunakan signal AC kecil sebesar 20 mV dan tegangan bias DC lebih dari 3V agar dapat menghasilkan kurva yang dapat membentuk pola busur semi setengah lingkaran (Subhan, 2011). Rentang frekuensi yang digunakan adalah pada 0.1 Hz – 10 KHz. Kurva cole-cole hasil pengujian EIS dari keempat sampel dapat dilihat pada gambar berikut;



Gambar 4.5 Grafik nilai konduktivitas material material LFP/C dan $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03$)

Berdasarkan gambar 4.5 prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ akan menghasilkan grafik yang membentuk pola busur setengah lingkaran (*Semicircle*) dan garis lurus. *Semicircle* pada material ini berhubungan dengan besarnya nilai hambatan elektron (R_e) dan hambatan *charge transfer* (R_{ct}). Dari gambar 4.5 dapat dilihat bahwa diameter *semicircle* masing-masing sampel berbeda-beda. Diameter *semicircle* ini menunjukkan sifat resistif suatu material. Apabila diameter prekursor semakin besar, maka nilai konduktifitas ioniknya akan menurun, hal ini dikarenakan hambatan arus yang besar akan membuat berjalannya elektron yang melambat. Besarnya nilai hambatan charge transfer ini akan membuat konduktivitas pada prekursor juga mengecil. Dalam Prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ini dapat dilihat bahwa nilai konduktifitas ionik terbesar pada sampel yang dapat dilihat pada tabel 4.4. Selain menentukan konduktivitas ionik. Pengujian ini juga dapat mengetahui adanya difusi ion lithium pada proses interkalasi-de-interkalasi lithium. Untuk bagian yang membentuk garis lurus akan menunjukkan sifat difusi ion lithium dalam material elektroda atau disebut difusi Warburg sehingga baterai akan mampu menyimpan ion lithium.

Tabel 4.4 Nilai konduktivitas dan distribusi ion Li^+

Material	Konduktivitas listrik (10^{-4} S/cm)	Kerapatan arus (10^{-4} A/cm ²)	Koefisien difusi ion Lithium (cm ² /S)
LFP/C	10.24	4.06	2.30×10^{-12}
$\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$	7.75	3.63	3.98×10^{-13}
$\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$	10.334	4.84	5.59×10^{-12}
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$	4.87	2.51	3.83×10^{-13}

Garis lurus yang tegak pada setiap sampel merupakan proses difusi ion lithium. proses difusi ion lithium adalah ion lithium dapat bebas bergerak dari kisi satu ke kisi yang lainnya. Semakin tinggi nilai difusi ion lithium, maka memiliki performa elektrokimia akan meningkat. Faktor yang mempengaruhi difusi salah satunya adalah dari faktor kalsinasi. Dimana pemberian temperatur kalsinasi ini memberikan energi aktivasi pada atom penyusun bahan tersebut, sehingga dengan adanya energi aktivasi menyebabkan atom penyusun bahan akan bervibrasi kemudian melepaskan ikatannya dan bergerak ke posisi baru atau berpindah ke kisi lainnya. Dari tabel diatas dapat dilihat bahwa nilai difusi ion lithium tertinggi yakni pada sampel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ sebesar $5.59 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{S}$. Semakin besar nilai difusi ion lithium maka konduktivitas juga meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa ion lithium yang dapat bergerak bebas akan mudah mengalami ber interkalasi, Sehingga meningkatkan performa katoda LFP. Selain itu dari hasil olah pengujian juga di dapatkan besar rapat arus. Rapat arus pada baterai merupakan parameter untuk menunjukkan reversibilitas elektroda. Rapat arus terbesar terdapat pada sampel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ sebesar $4.84 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ sehingga menunjukkan sifat reversibilitas yang lebih baik dibandingkan dengan sampel yang lainnya. Semakin besar rapat arus suatu material maka semakin besar juga transfer elektron yang terjadi. Dari hasil pengujian EIS didapatkan Nilai difusi ion lithium dan kerapatan arus yang tinggi akan menghasilkan konduktivitas yang tinggi. Dari variasi doping Ni sampel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ merupakan sampel yang miliki nilai konduktivitas tinggi. Hal ini ada keterkaitan dengan adanya fase-fase yang terbentuk pada prekursor. Semakin tinggi kandungan fase LiFePO_4 , akan membuat nilai konduktivitas yang

meningkat. Namun pada penelitian ini terjadi suatu keunikan yakni di mana sampel LFP/C yang memiliki fase LiFePO_4 terendah memiliki konduktivitas yang cukup tinggi, hal ini dikarenakan fase Fe_2O_3 pada sampel LFP/C memiliki kandungan yang terkecil. Semakin banyak kandungan fase Fe_2O_3 pada prekursor maka akan semakin resistif sehingga menghambat pergerakan ion Li sehingga konduktivitasnya akan semakin menurun. Selain itu dari hasil SEM-EDS dimana kandungan karbon pada prekursor juga mempengaruhi nilai konduktivitas. saat kandungan karbon yang merata pada permukaan, sifat alami karbon yang banyak mengandung elektrostatistik akan menghasilkan medan listrik. Adanya ion Li yang melalui medan listrik akan mengalami gaya *coloumb*. Gaya *coloumb* ini mempercepat adanya pergerakan muatan ion lithium yang berada pada lapisan karbon yang merata sehingga ion lithium akan mudah bergerak.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut.

1. Hasil analisis XRD prekursor $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ menunjukkan bahwa terbentuk fasa LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$, dan fase Fe_2O_3 . Fase LiFePO_4 tertinggi pada variasi prekursor $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ sebesar 61.04% , Fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ pada prekursor LFP/C sebesar 24.34% dan fase terbesar Fe_2O_3 pada prekursor $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ sebesar 24.90% .
2. Hasil Uji Konduktivitas menunjukan bahwa konduktivitas pada prekursor LFP/C sebesar 10.24×10^{-4} S/cm, prekursor $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$ sebesar 7.75×10^{-4} S/cm, prekursor $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ sebesar 10.334×10^{-4} S/cm, dan prekursor $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$ sebesar 4.87×10^{-4} S/cm . Dengan nilai konduktivitas tertinggi pada prekursor $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$.

5.2 Saran

1. Disarankan untuk menggunakan *furnice gas inert* pada saat kalsinasi.
2. Pada saat proses penumbukan sebelum kalsinasi harusnya dilakukan dengan tekanan yang cukup konstan pada setiap sampel dan durasi penghalusannya sama
3. Melakukan pengujian yang lebih seperti *cyclic voltametry* (CV)), dan *charge – discharge* (CD).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Basu, B and Balani, K. 2011. Advanced Structural Ceramic. Wiley., New York.
- Hamid, N.A., 2013. Cathode Materials Produced by Spray Flame Synthesis for Lithium Ion Batteries. Universitat Duisburg, Essen.
- Kong, B.L., Zhang, P., Liu, C.M., 2012. Fabrication of Promising LiFePO_4/C Composite with a Core-shell Structure by a Moderate in situ Carbothermal Reduction Method. *J. Electrochimica Acta* 70, 19–24.
- Linden, D., Reddy, T.B. 2002. Handbook of Batteries. New-York: McGraw-Hill.
- Liu, H. , Zhao, W. , 2010. Synthesis of LiFePO_4/C by Solid-liquid Reaction Milling Method. *J. Powder Technol.* 197, 309–313.
- Mandi et all., 2014. Preparation and Electrochemical Performance of La^{3+} and Fe^{3+} -Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium – ion batteries. *Journal of Power Sources*, 263 (2014) : 296 – 303.
- Masquelier, C., Padhi, A., Nanjundaswamy, Goodenough, J., 1998. New Cathode Materials For Rechargeable Lithium Batteries : The 3-D Framework Structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$. *J. Solid State Chem.* 135, 228–234.
- Padhi, A.K., Nanjundaswamy, S., Goodenough, J.B., 2002. Phospho Olivine as Positive-electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal electrochemical* 144, 1188-1194.
- Pratapa, S., O'Connor, B. H. & Hunter, B. 2002, 'A comparative study of single-line and Rietveld strain-size evaluation procedures using MgO ceramics', *J. Appl. Cryst.*, vol. 35, pp. 155-162.
- Linden, David and Thomas B. Reddy. n.d. *HANDBOOK OF*

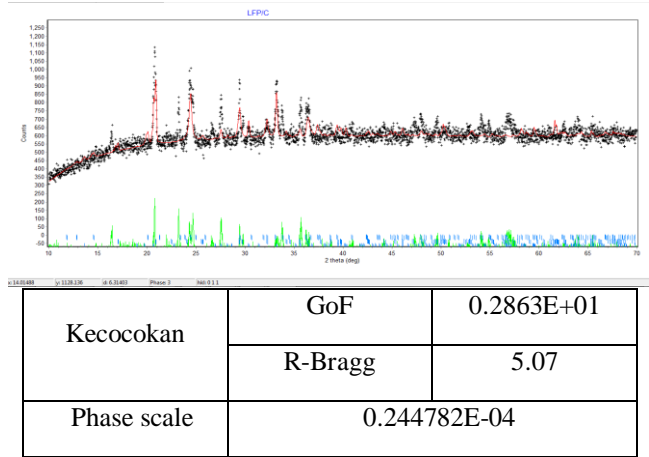
BATTERIES.

- P Adityawan, Aurino. 2013. "Sistem Pengisian Batteray Lead." 1–6 Departemen Teknik Metalurgi dan Material ITS : Surabaya .
- Rahmawati, Fitria. 2008. "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)." (I):2008.
- Triwibowo, J. 2011. "Rekayasa Bahan $\text{Li}_x\text{TiMnyFez}(\text{PO})_4$ Sebagai Katoda Solid Polimer Battery (SPB) Lithium." Departemen Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia, Jakarta.
- Trócoli, Rafael, Sylvain Franger, Manuel Cruz, Julián Morales, and Jesús Santos-Peña. 2014. "Improving the Electrochemical Properties of Nanosized LiFePO_4 -Based Electrode by Boron Doping." *Electrochimica Acta* 135:558–67.
- Viantyas, Dita and Mochamad Zainuri. 2014. "Pengaruh Temperatur Kalsinasi Terhadap Konduktivitas Listrik Pada $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ (LTAP) Dengan Menggunakan Bahan Elektrolit Padat Metode Liquid Mixing." *Jurnal Sains Dan Seni Pomits* 3(2):44–49.
- Yuan, Hao, Xianyou Wang, Qiang Wu, Hongbo Shu, and Xiukang Yang. 2016. "Effects of Ni and Mn Doping on Physicochemical and Electrochemical Performances of LiFePO_4/C ." *Journal of Alloys and Compounds* 675:187–94. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.065>).

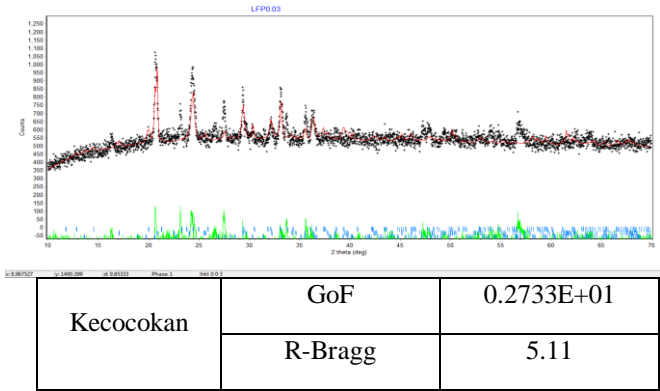
LAMPIRAN A

Hasil Rietica X-ray Diffraction (XRD) dari Material
LiFePO₄/C doping Ni

A. Hasil Rietica LiFePO₄/C

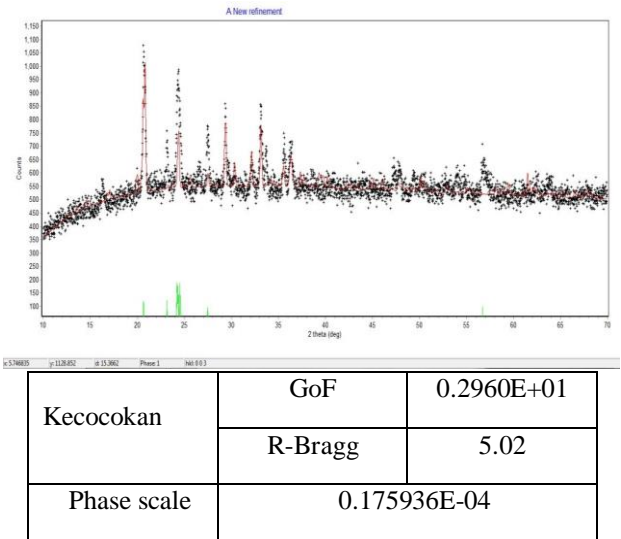


B. Hasil rietica LiNi_{0.03}Fe_{0.97}PO₄/C

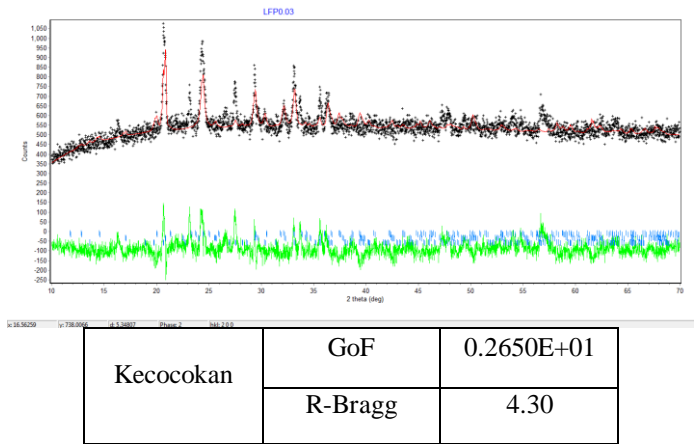


Phase scale	0.227455E-04
-------------	--------------

C. Hasil rietica $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$



D. Hasil rietica $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$



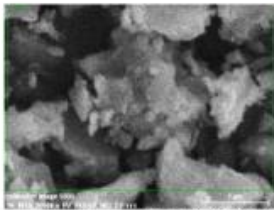
Phase scale	0.303207E-04
-------------	--------------

LAMPIRAN B

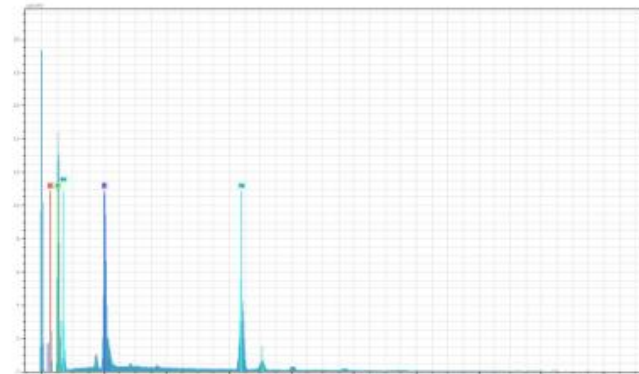
Hasil uji SEM-EDS dari Material LiFePO_4/C doping Ni

A. Sampel
 LiFePO_4/C

LFP-C



calibration image 5006 Date: 12/19/2017
 10:28:36 AM Image size: 512 x
 394 Mag: 20000x HV: 20.0kV

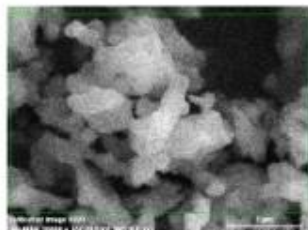


3.229 Date: 12/19/2017 10:29:27 AM HV: 20.0kV Puls th: 5.19kcps

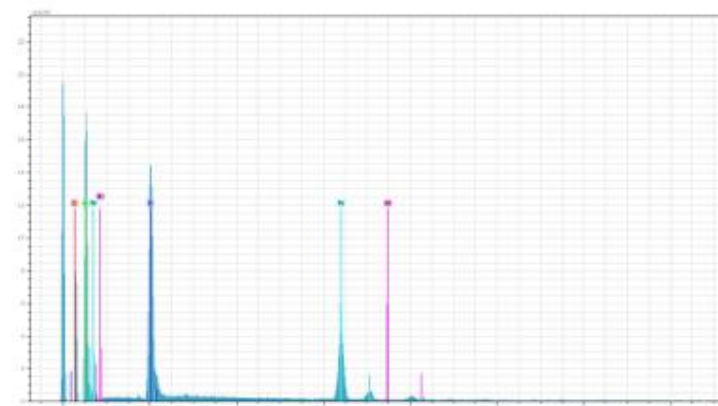
El	AN	Series	unm. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	41.20	47.28	66.58	5.1
Fe	26	K-series	27.69	31.79	12.82	0.8
P	15	K-series	14.17	16.26	11.83	0.6
C	6	K-series	4.07	4.07	8.77	0.7
Totals:			87.13	100.00	100.00	

B. Sampel $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$

Sampel 2



calibration image 49990 Date: 12/18/2017
11:59:30 AM Image size: 512 x
394 Mag: 20000x HV: 20.0kV

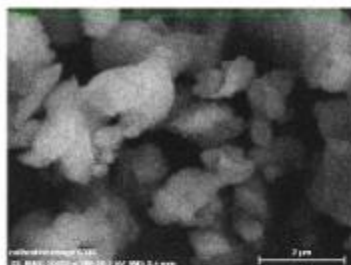


3.229 Date: 12/18/2017 12:00:48 PM HV: 20.0kV Puls th.: 5.84kcp

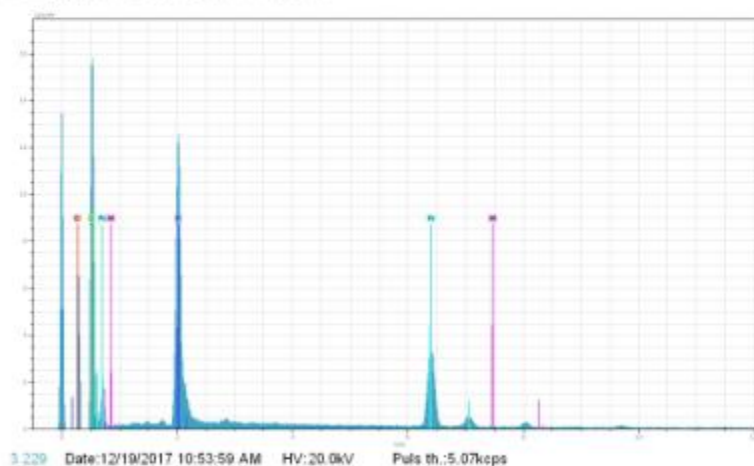
El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
O	8	K-series	43.99	44.11	58.12	5.4
Fe	26	K-series	24.29	24.36	9.20	0.7
P	15	K-series	17.94	17.99	12.25	0.7
C	6	K-series	11.13	11.16	19.58	1.6
Mn	25	K-series	2.37	2.39	0.86	0.1
Totals:			99.73	100.00	100.00	

C. Sampel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$

Sampel 3



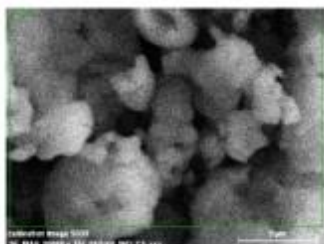
calibration image 5006 Date: 12/19/2017 10:53:10
 AM Image size: 512 x 384 Mag: 20000x HV: 20.0kV



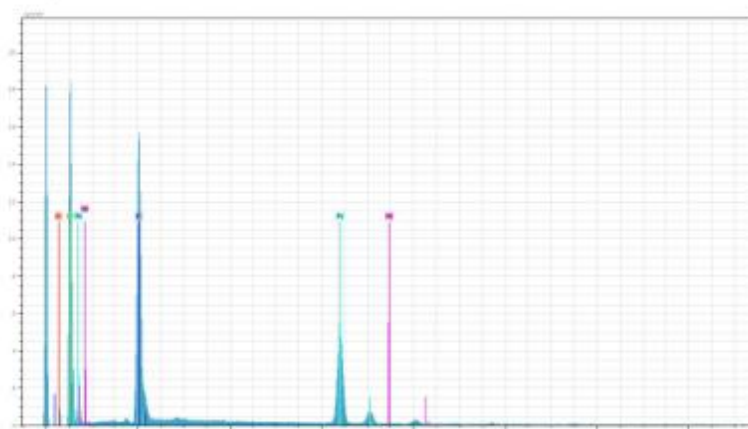
EI AN	Series	unn. C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
O	8 K-series	44.92	48.55	61.80
Fe	26 K-series	20.12	21.75	7.93
P	15 K-series	15.51	16.76	11.02
C	6 K-series	10.13	10.95	18.56
Ni	28 K-series	1.84	1.99	0.69
Totals:		92.51	100.00	100.00

D. Sampel $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$

Sampel 4



calibration image 5000 Date: 12/19/2017
 11:10:27 AM Image size: 512 x
 394 Mag: 20000x HV: 20.0kV



3.229 Date: 12/19/2017 11:11:18 AM HV: 20.0kV Puls th.: 5.83keps

El	AN	Series	un. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
O	8	K-series	40.90	43.82	66.64	4.8
Fe	26	K-series	29.05	31.12	13.56	0.8
P	15	K-series	20.04	21.47	16.97	0.6
Ni	28	K-series	2.51	2.69	1.11	0.1
C	6	K-series	8.04	8.90	1.82	0.2
Total:			93.35	100.00	100.00	

LAMPIRAN C

Hasil uji PSA dari Material LiFePO_4/C doping Ni

A. Sampel LiFePO_4

Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: LFP 2

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: Rps 2018.dta

Dispersant Name: ethanol

Record Number: 22

Dispersant RI: 1.331

Material RI: 1.67

Viscosity (cP): 1.0039

Material Absorption: 0.093

Measurement Date and Time: Thursday, May 24, 2018 2:3...

System

Temperature (°C): 20.0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kops): 307.6

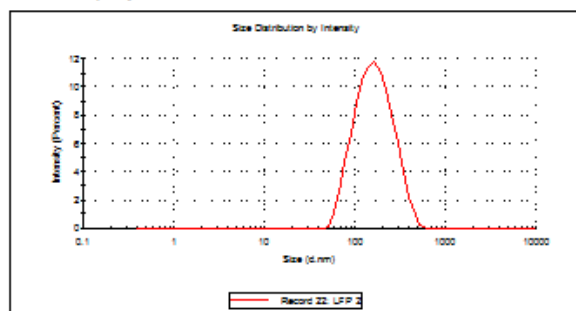
Measurement Position (mm): 1.05

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 5

Results

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 149.3	Peak 1: 178.5	100.0	83.44
Pdi: 0.183	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.855	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality **Good**

B. Sampel Sampel $\text{LiNi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$ Size Distribution Report by Intensity
v2.2

Sample Details

Sample Name: LFP 2.1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: Sps 2015.dta	Dispersant Name: ethanol
Record Number: 25	Dispersant RI: 1.331
Material RI: 1.66	Viscosity (cP): 0.9680
Material Absorption: 2.436	Measurement Date and Time: Monday, May 28, 2015 2:33:...

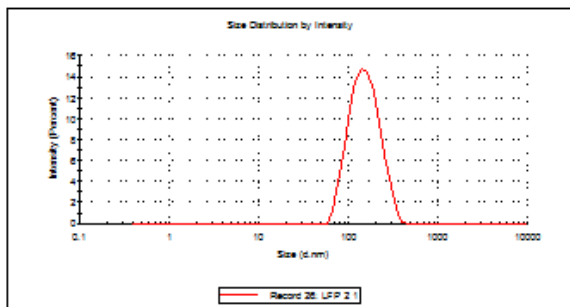
System

Temperature (°C): 25.0	Duration Used (s): 70
Count Rate (kops): 169.9	Measurement Position (mm): 4.65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 6

Results

	Size (d.nm)	% Intensity	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 147.8	Peak 1: 161.0	100.0	59.50
PdI: 0.163	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.947	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality: Good



C. Sampel Sampel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ Size Distribution Report by Intensity
v2.2

Sample Details

Sample Name: LFP 3 S

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

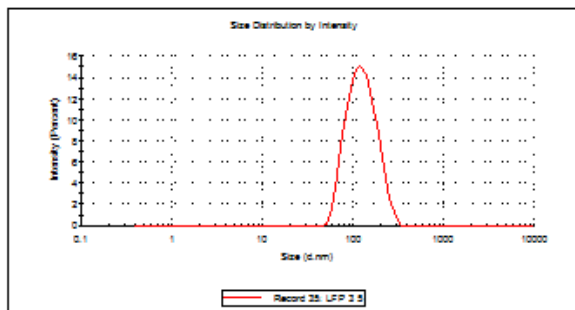
File Name: Sps 2018.dta	Dispersion Name: elhand
Record Number: 35	Dispersant RI: 1.331
Material RI: 1.66	Viscosity (cP): 0.9680
Material Absorption: 2.436	Measurement Date and Time: Monday, May 28, 2018 2:59...

System

Temperature (°C): 25.0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kops): 261.7	Measurement Position (mm): 4.65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 6

Results

	Size (d.nm)	% Intensity	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 120.0	Peak 1: 132.4	100.0	47.84
PDI: 0.149	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.920	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality **Good**

D. Sampel Sampel $\text{LiNi}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4/\text{C}$ Size Distribution Report by Intensity
v2.2

Sample Details

Sample Name: LFP 4 2

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: Sps 2015.dia	Dispersant Name: etohnd
Record Number: 37	Dispersant RI: 1.331
Material RI: 1.66	Viscosity (cP): 0.9680
Material Absorption: 2.436	Measurement Date and Time: Monday, May 28, 2018 3:06:...

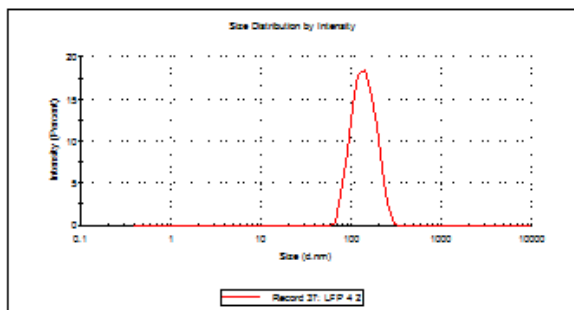
System

Temperature (°C): 25.0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kops): 427.3	Measurement Position (mm): 4.65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 7

Results

	Size (d.nm)	% Intensity	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 139.9	Peak 1: 144.1	100.0	42.02
PdI: 0.165	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.913	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality: Good



LAMPIRAN D
Hasil uji EIS dari Material LiFePO₄/C doping Ni

sampel	ketebalan	Zre	Re	Rct
LFP/C	0.013	89.332	7.3632	63.1528
LiNi _{0.01} Fe _{0.99} PO ₄ /C	0.011	121.11	7.6641	70.6129
LiNi _{0.02} Fe _{0.98} PO ₄ /C	0.011	71.453	7.0439	52.9711
LiNi _{0.03} Fe _{0.97} PO ₄ /C	0.01	156.79	11.107	102.033

Diketahui:

$$i^0 = \frac{RT}{nFR_{ct}}$$

$$DLi+ = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2}$$

$$Z_{Rs} = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}$$

Keterangan :

i^0 = rapat arus (mA/cm²)

R = tetapan gas ideal (8,314 J/mol.K)

T = suhu mutlak (298,15 K)

n = Jumlah elektron per molekul yang berpindah selama proses interkalasi (untuk Li, n = 1)

F = Konstanta faraday (96500 C/mol)

C = Konsentrasi ion lithium (4.37x10⁻³cmol/cm³)

σ_w = Koefisien Warburg (Ωcm²s^{-1/2})

Z_{re} = Impedansi real (Ω)

R_e = Hambatan elektrolit (Ω)

R_{ct} = Hambatan *charge transfer* (Ω)

DLi+ = Koefisien difusi ion lithiums (cm²/s)

r (bahan)= Jari- jari bahan (0.8 cm)

A = Luas Penampang (2.0096 cm²)

f = Frekuensi (Hz)

$$\begin{aligned} \text{luas permukaan} \quad A &= \pi r^2 \\ &= 3.14 \times 0.64 \\ &= 2.0096 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

A. Mencari Konduktivitas listrik

- (LFP) $\sigma =$

$$= \frac{0.013}{2.0096 \times 63.1528}$$

$$= 10.24 \times 10^{-5} (\text{S/cm})$$

- (LiNi_{0.01}Fe_{0.99}PO₄/C) $\sigma =$

$$=$$

$$= 7.75 \times 10^{-5} (\text{S/cm})$$

- (LiNi_{0.02}Fe_{0.98}PO₄/C) $\sigma =$

$$=$$

$$= 10.334 \times 10^{-5} (\text{S/cm})$$

- (LiNi_{0.02}Fe_{0.98}PO₄/C) $\sigma = \frac{t}{A \times R_{ct}}$

$$=$$

$$= 4.87 \times 10^{-5} (\text{S/cm})$$

B. Mencari rapat arus (i^0)

(LFP/C):

$$i^0 =$$

$$i^0 =$$

$$= 4.06 \times 10^{-4} (\text{mA/cm}^2)$$

(LiNi_{0.01}Fe_{0.99}PO₄/C) :

$$i^0 =$$

$$i^0 =$$

$$= 3.63 \times 10^{-4} (\text{mA/cm}^2)$$

(LiNi_{0.02}Fe_{0.98}PO₄/C):

$$i^0 =$$

$$i^0 = \frac{8.314 \times 298.15}{1 \times 96500 \times 52.9711}$$

$$= 4.84 \times 10^{-4} (\text{mA/cm}^2)$$

(LiNi_{0.03}Fe_{0.97}PO₄/C):

$$i^0 =$$

$$i^0 = \frac{8.314 \times 298.15}{1 \times 96500 \times 102.003}$$

$$= 2.51 \times 10^{-4} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

C. Mencari koefisien warburg

$$Z_{Re} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \cdot \omega^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_w = (Z_{re} - (R_s + R_{ct})) \times \omega^{\frac{1}{2}}$$

Jadi

$$\omega^{\frac{1}{2}} = 2 \times \pi \times f$$

$$\omega = (2 \times \pi \times f)^2$$

$$= 0.792465$$

LFP/C:

$$\sigma_w = (Z_{re} - (R_s + R_{ct})) \times \omega$$

$$= (89.332 - (7.3632 + 64.1528)) \times 0.792465$$

$$= 14,118 (\Omega \text{cm}^2 \text{s}^{-1/2})$$

(LiNi_{0.01}Fe_{0.99}PO₄/C) :

$$\sigma_w = (Z_{re} - (R_s + R_{ct})) \times \omega$$

$$= (121.11 - (7.6641 + 70.6129)) \times 0.792465$$

$$= 33.943 (\Omega \text{cm}^2 \text{s}^{-1/2})$$

(LiNi_{0.02}Fe_{0.98}PO₄/C) :

$$\sigma_w = (Z_{re} - (R_s + R_{ct})) \times \omega$$

$$= (71.453 - (7.0439 + 52.9711)) \times 0.792465$$

$$= 9.0642 (\Omega \text{cm}^2 \text{s}^{-1/2})$$

(LiNi_{0.03}Fe_{0.97}PO₄/C) :

$$\sigma_w = (Z_{re} - (R_s + R_{ct})) \times \omega$$

$$= (156.79 - (11.107 + 102.033)) \times 0.792465$$

$$= 34.591 (\Omega \text{cm}^2 \text{s}^{-1/2})$$

D. Mencari koefisien difusi ion lithium (cm²/s)
LFP/C:

$$\begin{aligned} D_{Li+} &= \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_0^2} \\ &= \frac{8.314^2 298.15^2}{2 \times (2.0096)^2 (1)^4 (96500)^4 (4.37 \times 10^{-3})^2 (14.118)^2} \\ &= 2.30 \times 10^{-12} (\text{cm}^2/\text{s}) \end{aligned}$$

(LiNi_{0.01}Fe_{0.99}PO₄/C) :

$$\begin{aligned} D_{Li+} &= \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_0^2} \\ &= \frac{8.314^2 298.15^2}{2 \times (2.0096)^2 (1)^4 (96500)^4 (4.37 \times 10^{-3})^2 (33.943)^2} \\ &= 3.98 \times 10^{-13} (\text{cm}^2/\text{s}) \end{aligned}$$

(LiNi_{0.02}Fe_{0.98}PO₄/C) :

$$\begin{aligned} D_{Li+} &= \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_0^2} \\ &= \frac{8.314^2 298.15^2}{2 \times (2.0096)^2 (1)^4 (96500)^4 (4.37 \times 10^{-3})^2 (9.0642)^2} \\ &= 5.59 \times 10^{-12} (\text{cm}^2/\text{s}) \end{aligned}$$

(LiNi_{0.03}Fe_{0.97}PO₄/C) :

$$\begin{aligned} D_{Li+} &= \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_0^2} \\ &= \frac{8.314^2 298.15^2}{2 \times (2.0096)^2 (1)^4 (96500)^4 (4.37 \times 10^{-3})^2 (34.591)^2} = 3.83 \times 10^{-13} (\text{cm}^2/\text{s}) \end{aligned}$$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis dikenal dengan nama **Ega Novialent** Merupakan anak pertama dari dua saudara. Penulis dilahirkan di Surabaya, 18 November 1996. Penulis telah menempuh pendidikan di TK Kartini, SD Negeri Sawahan IX, SMP Negeri 25 Surabaya, dan SMA Negeri 6 Surabaya. Penulis melanjutkan studi di Fisika Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi

Sepuluh Nopember Surabaya. Selama menjalani perkuliahan, penulis aktif dalam organisasi HIMASIKA Selama 2 periode. Penulis termasuk mahasiswa yang ikut serta PKM-PE yang terdani oleh dikti 2016-2017.